

Japanese Patent Application Laid-Open No. 28755/1981
(JP-56-28755A)

Claims

5 1. An absorbable material comprising an alkali metal salt of a carboxymethyl cellulose which has a free carboxylic acid group in a molecular thereof and is capable of absorbing and holding a blood having a weight not less than 10 times as much as a weight of thereof.

10 2. An absorbable material according to claim 1, wherein the alkali metal salt of the carboxymethyl cellulose has an equivalent ratio of the free carboxylic acid group relative to the alkali metal salt of the carboxylic acid of 0.08/1 to 3/1.

15 3. An absorbable material according to claim 1, wherein the alkali metal salt of the carboxymethyl cellulose is cross-linked at a cross-linking degree of not less than 0.005 to not more than 0.07 per glucose unit of a main chain of a molecule thereof.

①⑨ 日本国特許庁 (JP)
①② 公開特許公報 (A)

①① 特許出願公開
昭56—28755

⑤① Int. Cl.³
A 61 F 13/18
A 41 B 13/02
A 61 F 13/20
A 61 L 15/01
B 01 J 20/26

識別記号

庁内整理番号
6617—4C
7149—3B
6617—4C
6617—4C
7203—4G

④③ 公開 昭和56年(1981) 3 月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑤④ 新規吸収性素材

①② 発明者 楠本雅彦

姫路市網干区興浜1903—3

②① 特 願 昭54—106158

①① 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社

②② 出 願 昭54(1979) 8 月20日

堺市鉄砲町1番地

明 細 書

1. 発明の名称

新規吸収性素材

2. 特許請求の範囲

- (1) 同一分子鎖中に遊離カルボン酸基を有し、自重の10倍以上の血液を吸収保持する能力を有する、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩よりなることを特徴とする吸収性素材。
- (2) 遊離カルボン酸基と、カルボン酸アルカリ金属塩の当量比が0.08 : 1 ~ 3 : 1である特許請求範囲第1項記載のカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩よりなる吸収性素材。
- (3) 分子主鎖のグルコース単位あたり0.005以上0.07以下の架橋度で架橋されている特許請求範囲第1項記載のカルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩よりなる吸収性素材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規吸収性素材に関するものであ

り、詳しくは、著るしく改善された血液吸収特性と血液保持特性を有する新規セルロース誘導体に関するものである。

従来、液体吸収性材料として、不織布、紙、フラッフパルプ、スポンジ状ウレタン樹脂、海綿等が、生理用品、衛生材料、医用材料等々に使用されてきた。生理ナプキン、タンポンなどのように装着した状態で日常活動を行う必要があるものについては、これを軽量且つコンパクトなものとするのことに對する要求が大きい、上記のような従来の物質ではこの要求に応えることはむづかしい。

例えば、フラッフパルプや脱脂綿の場合、液体の吸収は主として毛管現象により速やかに起るが、その吸収量は大きいものではなく、しかも吸液しているフラッフパルプや脱脂綿に圧力が加えられた時には、一旦吸収された液体が再滲出してくる。

このような欠点を改善するものとして、近年種々の吸収性素材が提案されて来た。その殆んどが水溶性高分子を部分的に架橋して水不溶性とした材料から成っており、目重の100倍以上の水を

吸収する性能が示されている。例えば架橋ポリエチレンオキシド(特公48-27039、特公50-33928)、架橋ポリビニルアルコール(特公53-50290)、架橋ポリアクリル酸ナトリウム(特開52-55260)、アクリルニトリルグラフトポリマーの加水分解物(特公49-43395)、架橋カルボキシメチルセルロース(特公54-935、特公47-17965)などであり、このような素材は既に市販されている。

しかしながら是等の架橋水溶性高分子系材料は水、食塩水溶液などに対する吸収性は大きいものがあるが、血液に対してはいずれも吸収速度が極めておそく、実質的に血液吸収材としての機能は殆んど有しないものであることを認めた。

発明者等は、水や塩水に対する高度親和性は、必ずしも血液に対する高度親和性を意味しないものであることを認め、従来の吸収性素材の欠点を改善し、水、塩水、血液のいずれにもすぐれた吸収特性を示す素材につき鋭意研究した結果、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩から導

- 3 -

りの置換度で示す)は、約0.4から1.5の範囲である。DSが0.4以下の場合、得られた吸収性素材が十分な吸液特性を示さない。DSが1.5以上の場合、高DSのものを得るために製造コストが高くつく(エーテル化剤の反応率、反応に要する時間など)割には、吸液特性は向上しない。本発明の吸収性素材は、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩を部分酸中和し、且つ部分架橋したものである。酸中和処理後のDSは、フリー酸型となったカルボキシメチル基のDSと、アルカリ塩型で残存しているカルボキシメチル基のDSの総和となる。

カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩の部分酸中和方法は種々あり、特に限定されるものではない。例えばカルボキシメチルセルロースのアルカリ塩、もしくはその架橋物をスラリー状態で、適当な温度で塩酸、硫酸、硝酸あるいは酢酸等と反応させることにより行われる。中和反応はほぼ化学量論的に進行するので、カルボキシメチル基のフリー酸型とアルカリ塩型のDSの比を

- 5 -

かれる材料であって、部分的に遊離の酸基を有し、且つ特定範囲の架橋度で分子内あるいは分子間架橋を有するものが、高い血液吸収速度、血液保持能力を有することを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明はカルボキシメチルセルロースのアルカリ塩の架橋物であって、架橋度がセルロースのグルコース単位あたり0.005以上0.07以下であり、カルボキシメチル基のフリー酸当量とアルカリ金属塩当量の比が0.08:1から3:1の範囲にあることを特徴とする。吸血特性にすぐれたセルロース誘導体よりなる新規吸収性素材に関するものである。

本発明の吸収性素材を得るに際し、出発原料であるカルボキシメチルセルロースのアルカリ塩の製造方法は、特に限定されるものではなく、水媒法あるいは溶媒法のいずれの公知技術も用いることができる。カルボキシメチルセルロースは、セルロースの水酸基の一部をカルボキシメチル基で置換した構造をとるものであるが、本発明に適した置換度(以下DSと略す、グルコース単位あた

- 4 -

設定し、計算量の酸を用いて酸中和する。この部分酸中和、即ち部分酸型化反応は、架橋に先立って行うことも、架橋後に行うことも可能である。

本発明の吸収性素材において、カルボキシメチル基のフリー酸のDSと、アルカリ金属塩のDSの総和は約0.4から1.5の範囲であればよく、その範囲内であれば血液吸収特性に大きく影響しないが、フリー酸のDSとアルカリ金属塩のDSとの比は、吸収特性に大きく影響する。本発明の特徴は、二種類の置換基のDSの比(フリー酸/アルカリ金属塩)を0.08/1から3/1の範囲、好ましくは0.1/1から1.5/1の範囲とすることにより、優れた血液吸収性が得られることを見出したことにある。上記の比の値が小さすぎると通常の使用条件下では吸血速度が低くなり、試験が長時間にわたると凝血現象が先行してしまい、実質的な吸血現象が起り難くなる。

一方、上記の比が大きくなりすぎると、吸血速度は大きくなるが、血液を保持する能力(保血率)が低下し、圧力が加わったとき、一旦吸収された

- 6 -

液体が滲出して来る傾向が現われる。

尚、カルボキシメチル基のフリー酸及びアルカリ金属塩のDS及びそれらの比を定量するには、酸・アルカリ滴定法、電導度測定法、赤外スペクトル法などが利用できるが、本発明の説明にあたっては、酸・アルカリ滴定法によって測定した結果を以って示す。

本発明の吸収性素材において、架橋度もまた重要な因子である。従来公知の技術においては、水溶性高分子に架橋構造を導入する目的は、単に水に対する不溶解性化をはかるために行われるものであるが、本発明における部分酸型化したカルボキシメチルセルロースのアルカリ塩に架橋構造を導入する目的は、むしろ膨潤を制御し、血液が接触したときの表面からの吸収につとく、内部拡散への移行を速やかに行わしめるためのものである。

従って、本発明においては、適当な架橋の程度は、水溶性高分子の不溶解性化に要する架橋の程度に比べて小さいものであって、グルコース単位あたり架橋基DSとして表わしたとき0.005以

- 7 -

22880)、この方法を本発明の実施に利用することができるが、カルボキシメチルセルロースを、別の方法で架橋してから部分酸型化してもよい。勿論加熱法以外の方法を用いて、部分酸型化カルボキシメチルセルロースを架橋することもできる。例えば、エピクロロヒドリン(工業化学雑誌68 1610 P1923<1965>)、クロル酢酸(特公43-22880)、その他ホルムアルデヒド、グリオキサール、ジカルボン酸類、ジカルボン酸クロリド類、ビスハロゲン化物、ビスエポキシド化合物、ビスアジリジン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、N-メチロール化合物などを架橋剤として反応させることにより架橋することができる。さらに、架橋反応の工程にも特に限定されず、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩製品を架橋させてもよいし、製造反応工程中のエーテル化前、エーテル化反応と同時に、後処理工程などにおいて行うことができる。また、部分酸型化と架橋反応を同時に行うことも可能である。何れの方法を採用するかは、架橋剤

- 9 -

上、0.07以下である。

部分酸型化カルボキシメチルセルロースアルカリ塩に、DSとして0.005以上の架橋を導入することが、血液吸収速度の大きいものを得るために必要である。一方、架橋DSを0.07以上とすると、血液保持性の点で、むしろ低下する傾向にある。ただし、最適の架橋度はカルボキシメチル基のフリー酸/アルカリ金属塩のDS比に関係する。以下架橋度と吸血特性との関係を定性的に述べると、フリー酸/アルカリ金属塩のDS比が小さいほど、あるいは、架橋基DSが小さい程、吸血速度は低くなるが、血液保持性は高くなる。

一方、フリー酸/アルカリ金属塩のDS比が大きいほど、あるいは架橋基DSが大きいほど吸血速度は高くなるが血液保持性は若干低くなる傾向がある。

部分酸中和されたカルボキシメチルセルロースのアルカリ塩、即ち、部分酸型化カルボキシメチルセルロースは、このものを単に加熱するだけで部分的に架橋することが知られており(特公43

- 8 -

の種類、反応方法、架橋反応時のフリー酸DSによって適当なものを選択することができる。

さらに、プロセスの簡便な、製造コストの安いことが実施にあたって考慮される。

本発明の吸血性素材の形態は、粉末状もしくは綿状であるが、若干の加工を行うことにより、顆粒状、シート状、ウェブ状等の形態にすることができる。一般に粒度が30~100メッシュの粉末としたものは綿状あるいは微粉末のものより吸血速度は大きいようである。その形態は使用目的、方法に応じて有利なものを撰択するのがよいが、他の素材との混合・複合化も可能である。

本発明の吸血性素材の用途は、例えばタンポン、ナフキンなどの衛生材料、外科用の吸血材、包帯等の医用材料などがある。また本発明の吸血性素材は血液吸収特性のみならず、吸水・吸尿性などもすぐれており、おしめなどの分野への応用も可能である。

本発明において、血液吸収特性の測定は下記のように行った。

- 10 -

試験に供した血液は次のようである。新鮮な牛血 1 0 に対し、水 2 5 ㌘に溶解させたクエン酸ナトリウム 3. 3 ㌘、クエン酸 1. 2 ㌘、ブドウ糖 3. 3 ㌘を添加し、次にウロキナーゼ 3 6 0 0 単位、パリダーセ 1 2 5, 0 0 0 単位を溶解させた生理食塩水 2 1 ㌘を添加して調整した。血液は約 0℃に保存し、調整後 2 日以内に使用するものとし、試験は室温で行った。

血液の吸収速度は 2 つの方法で測定した。一つは直接法、一つは間接法である。即ち、5 ㌘の試料を下部に綿栓をした 3 0 mm 径のガラス円筒に充填し、上部より血液 1 0 ml を添加し、血液が試料に吸収されるのに要する時間と吸収量を測定する方法が直接法とした。また、紙の上に試料 0. 4 ㌘を直径 2 5 mm の円形上に拡げ、その上にポリエステル製不織布をかぶせ、不織布の上から血液 0. 5 ml を滴下、それが吸収されるに要する時間を測定する方法を間接法とした。血液吸収性にすぐれた試料の場合、直接法で試験しても血液が次第に試料に吸収され、評価することができるが、血液吸

- 1 1 -

吸血速度	順位	吸血状況	順位
1 分以内	I	血液の拡がりが少なく、加圧しても滲出が起らない	I
2 分以内	II	血液の拡がりは少ないが、加圧により滲出する	II
2 分以上	III	血液の拡がりが大きく、わずかの加圧で滲出する	III

血液保持性は以下のようにして測定し、保血率として表示した。即ち、試料 0. 3 ㌘を血液 3 0 ml 添加して静置し、試料を完全に湿潤させた後 3 0 分間放置し、湿潤試料をガラスフィルター上に集めて軽く絞り、次いで 8 0 メッシュのスクリーンバスケットに入れて 2 7 0 ~ 3 0 0 G で 1 分間脱液し、試験前後の試料の重量変化より保血率を求めた。尚、試料を血液に加えただけでは吸血速度が極めて遅いもの（市販吸収性素材に多く認められる）については、試料を血液中で強制的に攪拌分散させ、2 時間放置後上記と同様の試験に供した。

- 1 3 -

収性の劣る試料では、血液が全く浸透しなかったり、試料表面で凝固したりする。市販高吸収性材料にこのような挙動を示すものが多く、定量的評価が困難である。また、実際の衛生材料の使用態様に近い試験方法が間接法と考えられ、間接法によれば直接法で評価し難い試料も定性的に評価し得るのでこの方法も併用した。間接法では、試料の吸血性が劣る場合、血液は不織布内での拡がりや、一旦吸血した後加圧したときの滲出が起るなどの現象が観察される。尚、試料の吸血性には、形態にも依存するので、粒度など出来るだけ同一条件に近づけるよう留意した。

直接法に於ける試料の順位づけは次のようにした。

吸血速度	順位
2 0 分以内に吸収	I
1 時間以内に吸収	II
実際的な吸血性を示さず	III

間接法に於ける試料の順位づけは次のようにした。

- 1 2 -

また、参考値として、血液の代りに純水を用いた場合の保水率、1 ㌘塩化ナトリウム水溶液を用いた場合の保塩水率、生理水（尿）を用いた場合の保尿率についても、保血率測定と同様の方法により測定した。（重量倍率）

以下に実施例を掲げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例 - 1.

シート状のセルロースパルプ 2 5 0 ㌘をイソプロパノール 5 3 0 0 ㌘及び水 4 0 0 ㌘よりなる溶液に浸漬し、一旦ミキサーを用いて解砕してから溶液とも攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、約 1 5℃に保持した。この温度で攪拌下、水酸化ナトリウム 1 2 3. 5 ㌘を水 2 8 8 ㌘に溶解したアルカリ水溶液を添加し、引き続き同温度で 1 時間攪拌することによりアルセル化を行った。

次いでモノクロル酢酸 1 3 1. 3 ㌘をイソプロパノール 2 6 3 ㌘に溶解したものを添加し、引

- 1 4 -

続き約15℃で30分間攪拌後約70℃に昇温、1時間保持することによりエーテル化反応を行った。反応終了後、系を冷却し、酢酸を用いて過剰のアルカリを中和し、生成物を75%メタノール水溶液で、次いで100%メタノールで洗滌し、乾燥した。得られたカルボキシメチルセルロース(ナトリウム塩)は綿状であり、平均DSを測定したところ約0.61であった。

得られたカルボキシメチルセルロース(ナトリウム塩)の部分酸型化ならびに部分架橋を、特公昭43-22880公報記載の参考例に示されている酸性加熱乾燥法に準じた方法により行った。すなわち、上記のカルボキシメチルセルロース10gを80%イソプロパノール水溶液300g中に分散させ、室温下計算量の塩酸を添加して処理し、洗滌後室温で風乾した後、80℃の熱風乾燥器中2時間加熱した。得られた部分酸化型架橋カルボキシメチルセルロースの性状及びその吸血特性を表1に示す。尚、架橋度はいずれの試料もDSとして0.006~0.008

-15-

したものを添加、引続き15℃で約30分間攪拌を行った後、約70℃に昇温し、1時間攪拌してエーテル化反応を行わしめた。生成物を中和、洗滌後、乾燥し粉碎した。得られた粉末状のカルボキシメチルセルロース(ナトリウム塩)の平均DSは約0.65であった。粉末試料を95%メタノール水溶液中に分散させ、室温下計算量の硝酸を加えて処理し、生成物を75%メタノール水溶液で、次いで100%メタノールで洗滌し、室温にて風乾した後、80℃の熱風乾燥機中2時間加熱し、部分架橋させた。

得られた試料及び市販の衛生材料吸収材につき、同一条件で性状及び吸血特性を測定した。その結果を表2に示す。

実施例 - 3.

水酸化ナトリウムの代りに水酸化カリウムを用いる以外は実施例-1と同様の方法により部分酸型化架橋カルボキシメチルセルロース(カリウム塩)を製造し、その吸血特性について調

-17-

程度であった。

表 - 1

試料 No.	DS (A+B)	フリー酸 DS (A)	Na塩 DS (B)	A - B	保血率 (倍)	保水率 (倍)	保塩 水率 (倍)
1-1	0.60	0.12	0.48	0.25	26	143	37
1-2	0.68	0.24	0.44	0.55	19	109	18
1-3	0.63	0.32	0.31	1.03	13	25	10
1-4	0.59	0.40	0.19	2.1	11	18	6
1-5	0.61	0.48	0.13	3.7	10	17	6

実施例 - 2 及び 比較例

シート状のセルロースパルプ245gを、イソプロパノール5300g及び水400gよりなる溶液に浸漬し、ミキサーを用いて解砕し、溶液とともにセパラブルフラスコに移し、15℃に保持した。この温度で水酸化ナトリウム124gを水288gに溶解したアルカリ水溶液を添加、アルセル化を行った。

次いで、モノクロル酢酸140g、ジクロル酢酸5.5gをイソプロパノール263gに溶解

-16-

表 - 2.

試 料 No	組 成	フリー酸DS Na塩 DS	保 血 率	吸 血 速 度			保塩水率	保尿率	保水率
				直接法	間 接 法				
					速 度	吸血状況			
2 - 1	実施例 - 2 の生成物	0.1 0 / 0.5 5	2 2.0	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	3 4	1 6	1 4 9
2 - 2	〃	0.1 5 / 0.5 0	1 9.5	Ⅱ	Ⅰ	Ⅱ	2 8	1 5	1 2 0
2 - 3	〃	0.2 0 / 0.4 5	1 4.7	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	1 4	1 0	3 5
2 - 4	〃	0.3 0 / 0.3 5	1 0.0	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	7	7	2 0
市販品 P	解 碎 パ ル プ		2.9	Ⅰ	Ⅰ	Ⅱ	2	2	2
市販品 H	架橋カルボキシ メチルセルロース		8.3	Ⅱ	Ⅰ	Ⅱ	6	6	9
市販品 B	〃		(1 1.4) *	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	1 2	7	3 3
市販品 S ₁	澱粉 - アクリル酸系 グラフトコポリマー		(2 1.0) *	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	2 5	1 3	1 2 1
市販品 G	澱粉 - アクリルニトリル グラフトコポリマー 加水分解物		(1 3.8) *	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	1 2	1 3	6 9
市販品 S ₂	ビニルアルコール - アクリル 酸系コポリマー		(2 1.0) *	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	2 3	1 3	4 5 3

(*)* で示したものは、試料と血液の接触だけでは吸血が起らず、強制的に攪拌して分散させ、2時間放置して測定した値を示す。

べた。その結果を表 - 3 に示す。カリウム塩の場合はナトリウム塩に比し、吸血速度が大で、保血率が若干低い傾向が認められる。

表 - 3.

試 料	D S (A+B)	フリー酸 DS (A)	K塩の DS (B)	A - B	保血率 (倍)
3 - 1	0.66	0.1	0.56	0.18	18
3 - 2	0.66	0.2	0.46	0.43	14

実施例 - 4.

実施例 - 1 の方法に準じてではあるが、エーテル化度のより高いカルボキシメチルセルロースを製造し、部分酸型化し、熱架橋させた。すなわち、シート状のセルロースパルプ240gをイソプロパノール5200g及び水300gを含む溶液中ミキサーを用いて解砕し、溶液と共にセパラブルフラスコに移し、15℃に保持した。この温度で水酸化ナトリウム180gを水240gに溶解したアルカリ水溶液を添加、アルセル化を行った。次いでモノクロル酢酸

180gをイソプロパノール260gに溶解した溶液を添加、30分間攪拌後70℃に昇温し、1時間攪拌してエーテル化反応を行わしめた。生成物を中和、洗滌、乾燥した。得られたカルボキシメチルセルロースの平均DSは1.04であった。このものを硝酸を用いて80%イソプロパノール水溶液中、室温下部分酸型化し、洗滌、風乾した。得られた部分酸型化カルボキシメチルセルロースを100℃にて3時間熱処理して部分架橋し、その吸血特性について調べた。その結果を表4に示す。

表 - 4

試 料	フリー酸DS Na塩 DS	保血率 (倍)	吸 血 速 度	
			直接法	間接法
4 - 1	$\frac{0.15}{0.89}$	14	II	I
4 - 2	$\frac{0.30}{0.74}$	23	II	I
4 - 3	$\frac{0.45}{0.59}$	28	I	I

実施例 - 5.

シート状のセルロースパルプ 245g をイソプロパノール 5300g 及び水 400g を含む溶液に浸漬し、ミキサーを用いて解砕し、セブラブルフラスコに移し、15℃に保持した。水酸化ナトリウム 124g を水 288g に溶解したアルカリ水溶液を加え、アルセル化を行った。次いで、モノクロル酢酸 140g、エピクロルヒドリン 4.2g (セルロースのグルコースユニット 1 モルあたり 0.03 モルに相当) をイソプロパノール 263g に溶解して添加し、15℃で約 30 分間攪拌してから約 70℃に昇温し、約 1 時間反応を行わしめた。生成物を中和、洗滌後約 80℃にて乾燥した。得られた綿状のカルボキシメチルセルロース(ナトリウム塩)は D.S が約 0.69 である。本生成物はエピクロルヒドリンによって架橋されており、水に対し不溶性であって、且つ水に対する大きな吸収性を示す。しかしながら血液と接触させても吸血速度は極めて小さく、実質的な吸血現象は認めら

- 21 -

れなかった。本生成物を室温下 80% イソプロパノール水溶液に分散させ、カルボキシル基のフリー酸/ナトリウム塩の D.S 比が 0.043 になるよう計算量の塩酸を加えて処理し、メタノールで洗滌後乾燥した。このようにして得られたエピクロルヒドリンによって架橋した部分酸型化カルボキシメチルセルロースは、血液と接触させるとよくこれを吸収し、保血率は 13.2 であった。

実施例 - 6.

実施例 - 1 ~ 5 と同様の方法により D.S が 0.61 の綿状のカルボキシメチルセルロース(ナトリウム塩)を作成し、このものを 80% メタノール水溶液中、室温下、塩酸を加えて部分酸型化し、洗滌し、風乾した。得られた部分酸型化カルボキシメチルセルロースのフリー酸の D.S は 0.1、ナトリウム塩の D.S は 0.51 であった。これを 100℃にて所定時間加熱して熱架橋させ、生成物の保血率を測定した。その結

- 22 -

果を表 5 に示す。

表 - 5

加熱時間(時間)	保血率(倍)	吸血速度(直接法)
0.75	2.2	Ⅱ
1.5	2.0	Ⅱ
3.0	1.8	I
5.5	1.5	I
8.0	1.4	I

加熱時間が長くなるほど保血率は若干低下するが、吸血速度は著るしく増加することが認められ、架橋度の調整により、吸血特性のコントロールが可能なことを示した。

特許出願人
ダイセル株式会社